

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
Please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑪ DE 30 44 754 A 1

⑲ Aktenz ich n:  
⑳ Anmeldetag:  
㉑ Offenlegungstag:

P 30 44 754.2  
27. 11. 80  
19. 6. 81

⑤1 Int. Cl. 3:  
A 61 K 7/06  
A 61 K 7/08  
A 61 K 7/09  
A 61 K 7/13

③0 Unionspri rität: ③2 ③3 ③1  
28.11.79 FR 7929319

⑦1 Anmelder:  
L'Oreal, 75008 Paris, FR

⑦4 Vertreter:  
Eitl, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.;  
Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K., Dipl.-Ing.; Hansen, B.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:

Grollier, ~~Jean~~ Francois; Fiquet, Claire; Fourcadier, Chantal,  
Paris, FR; ~~Dubief~~, Claude, Versailles, FR; Cauwet, Dani l,  
Crosne, FR

= 45 4402997

DE 30 44 754 A 1

④ Mittel und Verfahren zur Behandlung von Keratinfasern

34242

L'OREAL, Paris / Frankreich

" Mittel und Verfahren zur Behandlung von Keratinfasern "

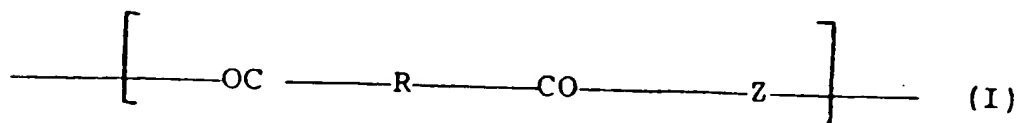
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zur Behandlung von Keratinfasern, insbesondere Haaren, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß sie in einem Medium, das das Aufbringen von Polymerisaten auf Keratinfasern ermöglicht,
  - a) mindestens ein anionisches Polymerisat mit einer oder mehreren Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen und
  - b) mindestens ein amphoterer Polymerisat, das in der Polymerkette Einheiten A und B statistisch verteilt enthält, wobei A eine Einheit ist, die sich von einem Monomer mit mindestens einem basischen Stickstoffatom ableitet und B eine Einheit ist, die sich von einem sauren Monomer mit einer oder mehreren Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen ableitet, oder A und B Gruppen sind, die sich von zwitterionischen Carboxybetain-Monomeren ableiten, A und B aber auch eine kationische Polymerkette sein können, die sekundäre, tertiäre (mit Ausnahme von Piperazinyl) oder quaternäre Amingruppen trägt, wobei mindestens eine der Amin-

gruppen eine über ein n Kohlenwasserstoffrest gebundene Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe trägt, oder A und B Teil einer Polymerkette aus Äthylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure-Einheiten sind, bei der eine der Carbonsäuregruppen mit einem Polyamin mit einer oder mehreren primären, sekundären oder tertiären Amingruppen umgesetzt worden ist, wobei jedoch in diesem Fall das anionische Polymerisat kein Vinylacetat-Crotonsäure-Bipolymerisat ist, enthalten.

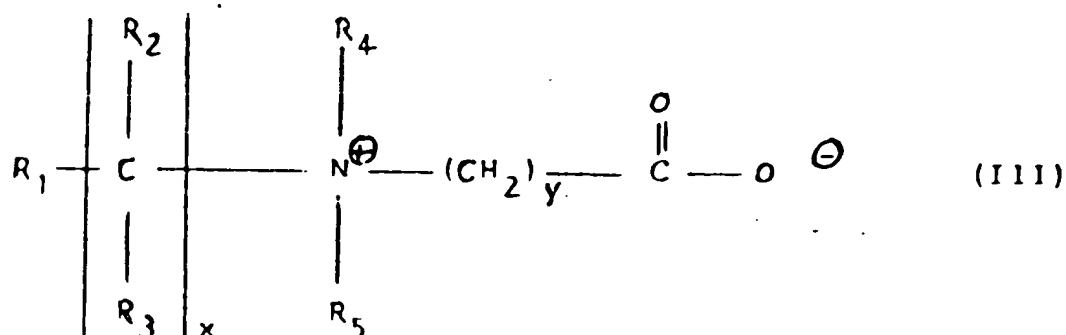
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das amphotere Polymerisat ausgewählt ist unter

- (1) Copolymerisaten eines Monomers, das sich von einer Vinylverbindung mit einer Carbonsäuregruppe ableitet, vorzugsweise Acryl-, Methacryl-, Malein- oder  $\alpha$ -Chloressigsäure, mit einem basischen Monomer, das sich von einer substituierten Vinylverbindung mit mindestens einem basischen Stickstoffatom ableitet, vorzugsweise einem Dialkylaminoalkylmethacrylat oder -acrylat oder Dialkylaminoalkylmethacrylamid oder -acrylamid;
- (2) Polymerisaten mit Einheiten, die sich ableiten von
  - (a) mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Acrylamide und Methacrylamide, die am Stickstoff durch einen Alkylrest substituiert sind,
  - (b) mindestens einem sauren Comonomer mit einer oder mehreren reaktiven Carbonsäuregruppen und
  - (c) mindestens einem basischen Comonomer, z.B. Acryl- oder Methacrylsäureestern mit primären, sekundären, tertiären oder quaternären Amins substituenten oder dem Quaternisierungsprodukt von Dimethylaminoäthylmethacrylaten mit Dimethyl- oder Diäthylsulfat;
- (3) vernetzten und ganz oder teilweise alkylierten Polyaminoamiden, die sich ableiten von einem Polyaminoamid der allgemeinen Formel:



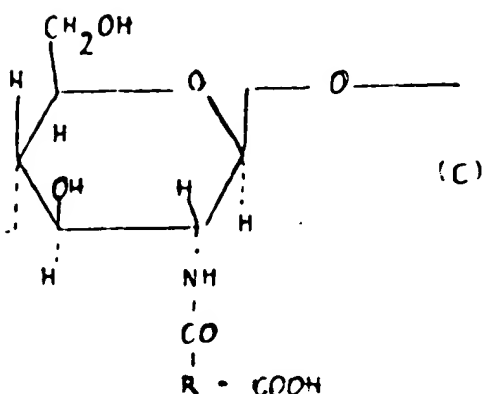
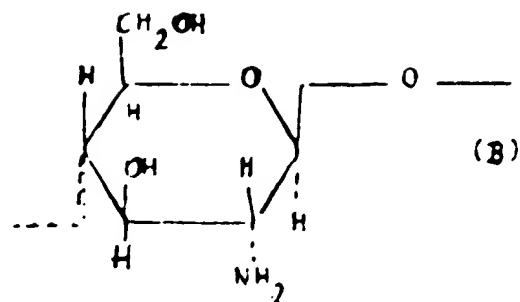
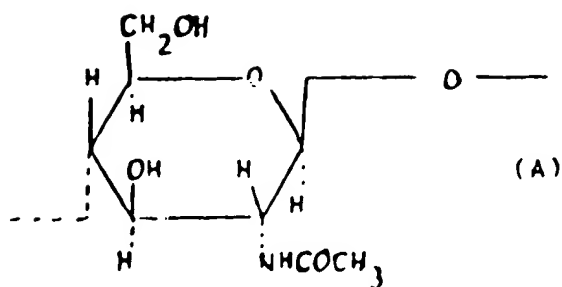
in der R einen zweiwertigen Rest bedeutet, der sich von einer gesättigten Dicarbonsäure, einer aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure mit äthylenischer Doppelbindung oder einem Ester eines niederen Alkanols mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen mit diesen Säuren ableitet, oder ein Rest ist, der bei der Addition eines bis-primären oder bis-sekundärenamins mit diesen Säuren entsteht, und Z einen Rest eines bis-primären, mono- oder bis-sekundären Polyalkylenpolyamins darstellt, wobei diese Polyaminoamide durch Zusatz eines bifunktionellen Vernetzungsmittels aus der Gruppe der Epihalogenhydrine, Diepoxide, Dianhydride und bis-ungesättigten Derivate in einem Verhältnis von 0,025 bis 0,35 Mol Vernetzungsmittel pro Amingruppe des Polyaminoamids vernetzt und durch Umsetzen mit Acrylsäure, Chloressigsäure oder einem Alkansulton oder deren Salzen, alkyliert worden ist, wobei das anionische Polymerisat in diesem Fall verschieden ist von Vinylacetat-Crotonsäure-Bipolymerisaten;

- (4) Polymerisaten mit zwitterionischen Einheiten der Formel

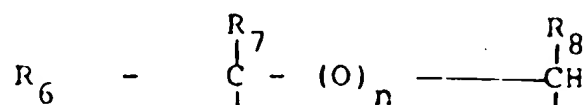


in der  $R_1$  eine polymerisierbare ungesättigte Gruppe ist, z.B. eine Acrylat-, Methacrylat-, Acrylamid- oder Methacrylamidgruppe, x und y ganze Zahlen von 1 bis 3 sind,  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder Propyl bedeuten,  $R_4$  und  $R_5$  Wasserstoff oder Alkylreste sind, wobei die Summe der Kohlenstoffatome in  $R_4$  und  $R_5$  nicht größer als 10 ist;

- (5) Polymerisate, die sich von Chitosan ableiten und Monomereinheiten der folgenden Formeln enthalten:



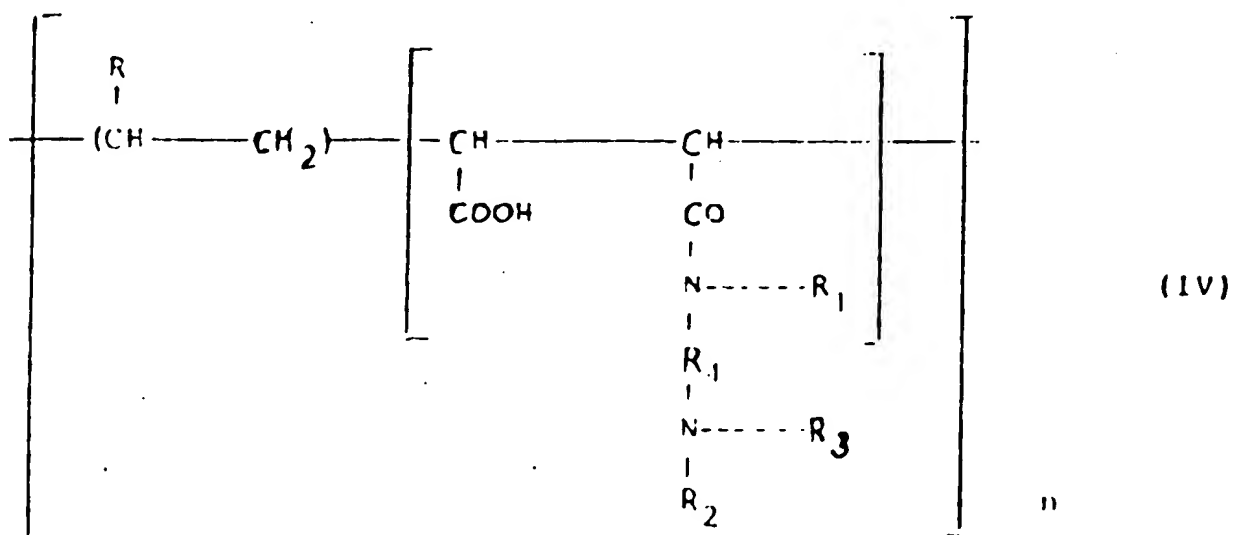
wobei die Einheit (A) in einem Anteil von 0 bis 30 %, (B) in einem Anteil von 5 bis 50 % und (C) in einem Anteil von 30 bis 90 % vorhanden sind und R in der Formel (C) einen Rest der Formel



bedeutet, wobei im Falle von  $n = 0$   $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  gleich oder unterschiedlich Wasserstoff, Methyl, Hydroxyl, Acetoxy oder Amino, einen Monoalkylamin- oder Dialkylaminrest, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen und/oder gegebenenfalls durch eine oder mehrere Amin-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Alkylthio- oder Sulfonsäuregruppen substituiert ist, oder einen Alkylthioest bedeuten, dessen Alkylgruppe einen Aminorest trägt, wobei mindestens einer der Reste  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  in diesem Fall Wasserstoff bedeutet, oder

im Falle von  $n = 1$   $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  jeweils Wasserstoffatome sind, sowie Salzen dieser Verbindungen mit Basen oder Säuren;

(6) Polymerisaten der allgemeinen Formel

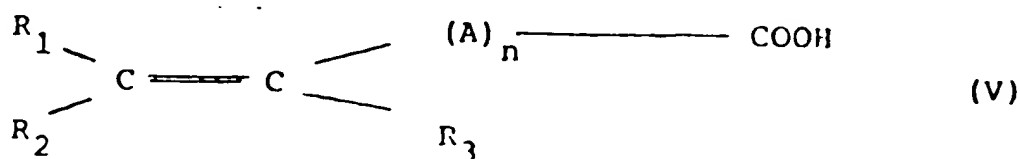


in der  $R$   $H$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  oder Phenyl bedeutet,  $R_1$   $H$  oder einen niederen Alkylrest, z.B. Methyl oder Äthyl, darstellt,  $R_2$   $H$  oder ein niederer Alkylrest, z.B. Methyl oder Äthyl, ist,  $R_3$  einen niederen Alkylrest, z.B. Methyl oder Äthyl, oder einen Rest der Formel  $\text{R}_4\text{-N(R}_2)_2$  bedeutet und  $R_4$  die Gruppe  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH-CH}_3$  sowie die höheren Homologen dieser Reste dar-

stellt und bis zu 6 Kohlenstoffatome enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das amphotere Polymerisat ausgewählt ist unter Polymerisaten der Gruppen (2), (4), (5) und (6) nach Anspruch 2.

4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuregruppen getragen werden von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren der Formel



in der n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, A eine Methylen-  
gruppe bedeutet, die gegebenenfalls über ein Heteroatom, wie  
Sauerstoff oder Schwefel, mit dem Kohlenstoffatom der unge-  
sättigten Gruppe oder der benachbarten Methylen-  
gruppe verbunden ist, wenn n größer als 1 ist, R<sub>1</sub> Wasserstoff, Phenyl  
oder Benzyl darstellt, R<sub>2</sub> Wasserstoff, Carboxyl oder einen  
niederen Alkylrest bedeutet und R<sub>3</sub> Wasserstoff, ein niederer  
Alkylrest, -CH<sub>2</sub>COOH, Phenyl oder Benzyl ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß die anionischen Polymerisate ausgewählt sind  
unter:

- a) Homo- oder Copolymerisaten von Acryl- oder Methacrylsäure  
oder deren Salzen; Acrylsäure oder deren Estern,
- b) Copolymerisaten von Acryl- oder Methacrylsäure und einem  
monoäthylenisch ungesättigten Monomer;
- c) von Crotonsäure abgeleiteten Copolymerisaten;
- d) Polymerisaten, die sich ableiten von Malein-, Fumar- oder  
Itaconsäure oder -anhydrid und Vinylestern, Vinyläthern,  
Vinylhalogeniden oder Phenylvinyl-derivaten, wobei diese  
Polymerisate verestert sein können;
- e) Copolymerisaten von Malein- oder Citraconsäureanhydrid  
und einem Allyl- oder Methallylester, die gegebenenfalls  
eine monoveresterte oder monoamidierte Acrylamid- oder  
Methacrylamidgruppe tragen;
- f) Salzen von Polystyrolsulfonsäure;
- g) Salzen von Ligninsulfonsäuren;
- h) Salzen von Alkyl-naphthalinsulfonsäuren.

6. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das  
amphotere Polymerisat ausgewählt unter Polymerisaten der  
Gruppe (2) oder (5) nach Anspruch 2 und das anionische Poly-  
merisat ausgewählt ist unter

- Homo- oder Copolymerisaten von Acryl- oder Methacrylsäure  
und deren Salzen,
- Polymerisaten, die sich von Maleinsäure oder -anhydrid ab-  
leiten oder



- Salzen von Polystyrolsulfonsäure.

7. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das amphotere Polymerisat ein Octylacrylamid-Acrylat-Butylamino-äthylmethacrylat-Copolymerisat ist, und das anionische Polymerisat ausgewählt ist unter dem Natriumsalz einer Polyhydroxycarbonsäure, Polymethacrylsäure, einem Gemisch von Acrylsäure-Homo- oder -Copolymerisat; dem Natriumsalz von Polystyrolsulfonat und dem Monobutylester von Poly-(Methylvinyläther/Maleinsäure).
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate jeweils in Anteilen von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent vorhanden sind.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der pH 2 bis 11 beträgt.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Lösungsmittel aus der Gruppe der Monoalkohole, Polyalkohole und Glykoläther enthalten.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein anionisches, kationisches, nichtionisches oder amphoteres Tensid oder deren Gemische enthalten.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösung, Gel, verdickte Lotion, Emulsion, Creme oder Puder vorliegen.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen kosmetisch verträglichen Bestandteil aus der Gruppe der Parfumes, Färbemittel, die entweder das Mittel selbst oder die behandelten Fasern färben,

Konservierungsmittel, Sequestrierungsmittel, Verdickungsmittel, Weichmacher, Synergisten, Schaumstabilisatoren, Sonnenfilter und Peptisiermittel enthalten.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Elektrolyten enthalten.

15. Mittel zur Behandlung des menschlichen Haars, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein amphoter Polymerisat aus den Gruppen (1), (2), (4), (5) und (6) nach Anspruch 2, mindestens ein anionisches Polymerisat mit einer oder mehreren Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen und mindestens ein Adjuvans, das eine kosmetische Anwendung ermöglicht, enthalten.

16. Verfahren zur Behandlung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Fasern mindestens ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15 aufbringt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Aufbringen ausreichend lange einwirken läßt, um das Haar zu durchtränken, und dann spült.

18. Verfahren zur Behandlung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man beim ersten Mal ein Mittel anwendet, das ein amphoter Polymerisat nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3 enthält, und beim zweiten Mal ein Mittel anwendet, das ein anionisches Polymerisat nach den Ansprüchen 1, 4 oder 5 enthält.

Die Erfindung betrifft neue Präparate, insbesondere kosmetische Mittel zur Behandlung von Keratinfasern, vorzugsweise Haaren. Ziel der Erfindung ist vor allem die kombinierte Anwendung eines anionischen Polymerisats mit einem amphoteren Polymerisat.

Es ist bereits bekannt, anionische Polymerisate in Mitteln zur Behandlung von Haaren zu verwenden, um damit bestimmte Eigenschaften zu erzielen, z.B. eine Härtung der Keratinfasern oder guten Halt oder Glanz des Haares. Sie werden meist ohne anschließende Spülung des Haars angewandt.

Anionische Polymerisate haben jedoch den Nachteil einer schlechten Fixierung auf den Keratinfasern, so daß sie beim Spülen leicht entfernt oder ohne Spülen leicht zerstäubt werden, was eine große Brüchigkeit und eine schlechte Substantivität zur Folge hat. Um diesen Nachteil zu beheben, hat die Anmelderin bereits vorgeschlagen, kationische Polymerisate zusammen mit den anionischen Polymerisaten zu verwenden; vgl. z.B. FR-PS 2 383 660. Obwohl diese Kombination aus anionischem und kationischem Polymerisat dem Haar gute kosmetische Eigenschaften verleiht, hat sich gezeigt, daß aufeinanderfolgende Behandlungen mit dieser Kombination insbesondere im Falle von sensibilisiertem Haar zu spröden und zu stark umhüllten Haaren führen. Dieser spröde oder umhüllte Charakter der Haare nach mehreren Behandlungen beruht vermutlich

auf der selektiven Eliminierung des anionischen Polymerisats, die nach mehreren Behandlungen das Abscheiden mehrerer Schichten aus kationischen Polymerisaten zur Folge hat.

Es wurde nun gefunden, daß bei Verwendung eines amphoteren Polymerisats anstelle des kationischen Polymerisats selbst mehrmals mit diesen Mitteln behandelte Keratinfasern guten Halt besitzen und gefügig, weich und glänzend sind. Besonders interessante Ergebnisse werden bei Behandlungen erzielt, die gewöhnlich von einer Spülung gefolgt sind, z.B. dem Shampooieren, sowie bei Behandlungen mit Hilfe von Lotionen oder Cremes, die angewandt werden, um das Haar vor oder nach dem Färben, Entfärben, Shampooieren oder der Dauerwelle zu konditionieren.

Es hat sich gezeigt, daß bei Verwendung bestimmter amphoterer Polymerisate in Kombination mit anionischen Polymerisaten dem Haar guter Halt verliehen wird, ohne daß die kosmetischen Nachteile einer selektiven Eliminierung auftreten.

Ziel der Erfindung ist es daher, Mittel zur Behandlung von Keratinfasern bereitzustellen, die mindestens ein anionisches und mindestens ein amphoterer Polymerisat enthalten. Ziel der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Behandlung von Keratinfasern, bei dem ein anionisches und ein amphoterer Polymerisat angewandt werden. Ziel der Erfindung ist schließlich ferner ein Verfahren zum Fixieren von anionischen Polymerisaten auf Keratinfasern mit Hilfe eines amphoteren Polymerisats.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem geeigneten Medium, das das Aufbringen von Polymerisaten auf Keratinfasern ermöglicht, a) mindestens ein anionisches Polymerisat mit einer oder mehreren Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen und

- b) mindestens ein amphoterer Polymerisat, das in der Polymerkette Einheiten A und B statistisch verteilt enthält, wobei A eine Einheit ist, die sich von einem Monomer mit mindestens einem basischen Stickstoffatom ableitet, und B eine Einheit ist, die sich von einem sauren Monomer mit einer oder mehreren Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen ableitet, oder A und B auch Gruppen sein können, die sich von zwitterionischen Carboxybetain-Monomeren ableiten, A und B aber auch eine kationische Polymerkette sein können, die sekundäre, tertiäre (mit Ausnahme von Piperazinyl) oder quaternäre Amingruppen trägt, wobei mindestens eine der Amingruppen eine über einen Kohlenwasserstoffrest gebundene Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe trägt, oder A und B Teil einer Polymerkette aus Äthylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure-Einheiten sind, bei der eine der Carbonsäuregruppen mit einem Polyamin, das eine oder mehrere primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen trägt, umgesetzt worden ist, enthalten, mit der Maßgabe, daß wenn A und B eine kationische Polymerkette sind, die Polyaminoamid-Einheiten enthält, wobei mindestens eine der Amingruppen eine über einen Kohlenwasserstoffrest gebundene Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe trägt, das anionische Polymerisat kein Vinylacetat-Crotonsäure-Bipolymerisat ist.

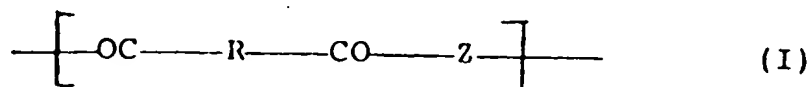
Besonders bevorzugte amphotere Polymerisate sind:

- (1) Polymerisate, erhalten durch Copolymerisation eines Monomers, das sich von einer Vinylverbindung mit einer Carbonsäuregruppe ableitet, z.B. Acryl-, Methacryl-, Malein- oder  $\alpha$ -Chloracrylsäure, mit einem basischen Monomer, das sich von einer substituierten Vinylverbindung mit mindestens einem basischen Stickstoffatom ableitet, z.B. einem Dialkylaminoalkylmethacrylat oder -acrylat oder Dialkylaminoalkylmethacrylamid oder -acrylamid; vgl. z.B. US-PS 3 836 537;

- (2) Polymersate mit Einheiten, die sich ableiten von
- (a) mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Acrylamide oder Methacrylamide, die am Stickstoff durch einen Alkylrest substituiert sind,
  - (b) mindestens einem sauren Comonomer, das eine oder mehrere reaktive Carbonsäuregruppen enthält, und
  - (c) mindestens einem basischen Comonomer, z.B. einem Acryl- oder Methacrylsäureester mit primären, sekundären, tertiären oder quaternären Amins substituenten oder dem Quaternisierungsprodukt von Dimethylaminoäthylmethacrylaten mit Dimethyl- oder Diäthylsulfat;

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte N-substituierte Acrylamide oder Methacrylamide sind Gruppen, deren Alkylreste 2 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, insbesondere N-Äthylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Octylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-Decylacrylamid und N-Dodecylacrylamid sowie die entsprechenden Methacrylamide. Bevorzugte saure Comonomere sind Acryl-, Methacryl-, Croton-, Itacon-, Malein- und Fumarsäure sowie die C<sub>1-4</sub>-Monoalkylester von Malein- oder Fumarsäure. Bevorzugte basische Comonomere sind Aminoäthyl-, Butylaminoäthyl-, N,N'-Dimethylaminoäthyl- und N-tert.-Butylaminoäthylmethacrylat;

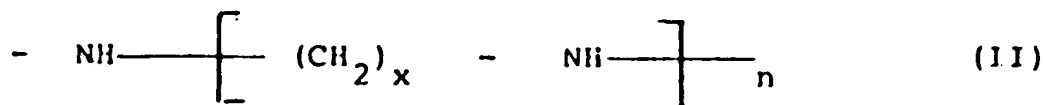
- (3) vernetzte und ganz oder teilweise alkylierte Polyaminoamide, die sich von Polyaminoamiden der allgemeinen Formel (I)



ableiten, in der R einen zweiwertigen Rest, der sich von einer gesättigten Dicarbonsäure, einer aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure mit äthylenischer Doppelbindung oder einem Ester eines niederen Alkanols mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen dieser Säuren ableitet, oder einen Rest be-

deutet, der durch Addition einer der genannten Säuren mit einem bis-primären oder bis-sekundären Amin entsteht, und Z den Rest eines bis-primären, mono- oder bis-sekundären Polyalkylenpolyamins darstellt, vorzugsweise

1) in Anteilen von 60 bis 100 Molprozent den Rest



wobei  $x = 2$  und  $n = 2$  oder  $3$  oder  $x = 3$  und  $n = 2$ ; der sich von Diäthylentriamin, Triäthylentetramin oder Dipropylentriamin ableitet,

2) in Anteilen von 0 bis 40 Molprozent den vorstehenden Rest (II), wobei  $x = 2$  und  $n = 1$ , der sich von Äthylen-diamin ableitet, oder den Rest



der sich von Piperazin ableitet;

3) in Anteilen von 0 bis 20 Molprozent den Rest

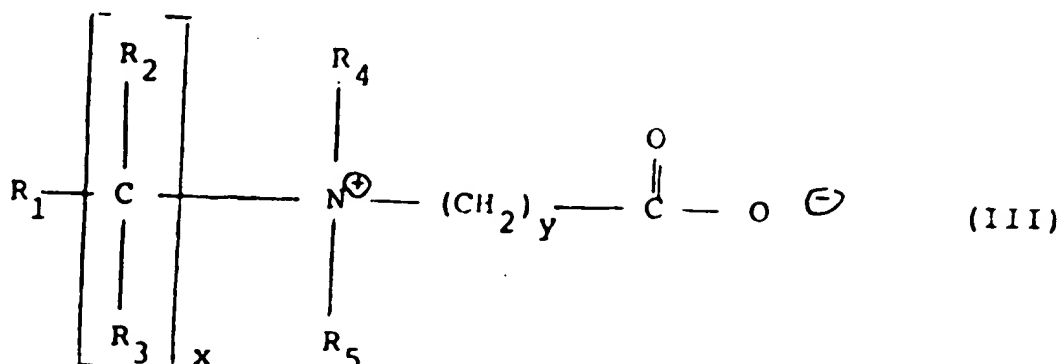
$- \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} -$ , der sich von Hexamethyldiamin ableitet,

wobei diese Polyaminoamide durch Zusatz eines bifunktionalen Vernetzungsmittels aus der Gruppe der Epihalogenhydrine, Diepoxide, Dianhydride und bis-ungesättigten Derivate mit durchschnittlich 0,025 bis 0,35 Molprozent Vernetzungsmittel pro Aminogruppe des Polyaminoamids vernetzt und mit Acrylsäure, Chloressigsäure oder einem Alkansulton oder deren Salzen alkyliert worden sind.

Bevorzugte gesättigte Carbonsäuren sind Säuren mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Terephthalsäure, Säuren mit einer äthylenischen Doppelbindung, z.B. Acryl-, Methacryl- und Itaconsäure. Für die Alkylierung bevor-

zugte Alkansultone sind Propan- und Butansulton und die Salze der Alkylierungsmittel sind vorzugsweise Natrium- und Kaliumsalze;

4) Polymerisate mit zwitterionischen Einheiten der Formel

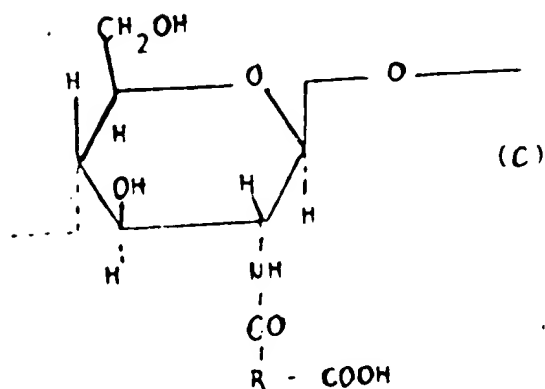
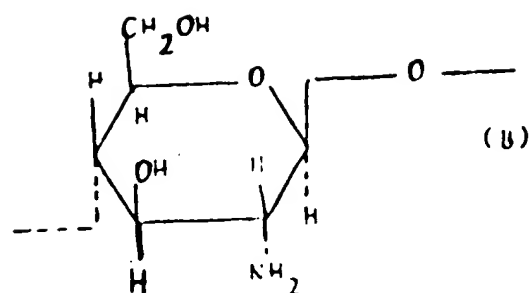
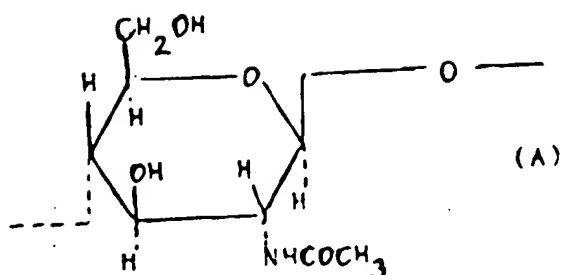


in der  $R_1$  eine polymerisierbare ungesättigte Gruppe, z. B. eine Acrylat-, Methacrylat-, Acrylamid- oder Methacrylamidgruppe bedeutet,  $x$  und  $y$  ganze Zahlen von 1 bis 3 sind,  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder Propyl bedeuten,  $R_4$  und  $R_5$  Wasserstoff oder einen Alkylrest darstellen, wobei die Summe der Kohlenstoffatome in  $R_4$  und  $R_5$  nicht größer als 10 ist.

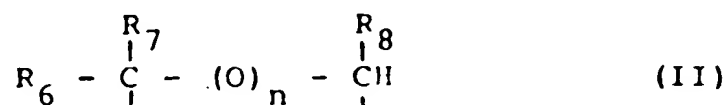
Die Polymerisate mit diesen Einheiten können auch Einheiten aufweisen, die sich von nicht-zwitterionischen Monomeren ableiten, z.B. von Vinylpyrrolidon, Dimethyl- oder Diäthylaminoäthylacrylat oder -methacrylat, Alkylacrylaten oder -methacrylaten, Acrylamiden oder Methacrylamiden oder Vinylacetat;

5) Polymerisate, die sich von Chitosan ableiten und Monomereinheiten der folgenden Formeln enthalten:



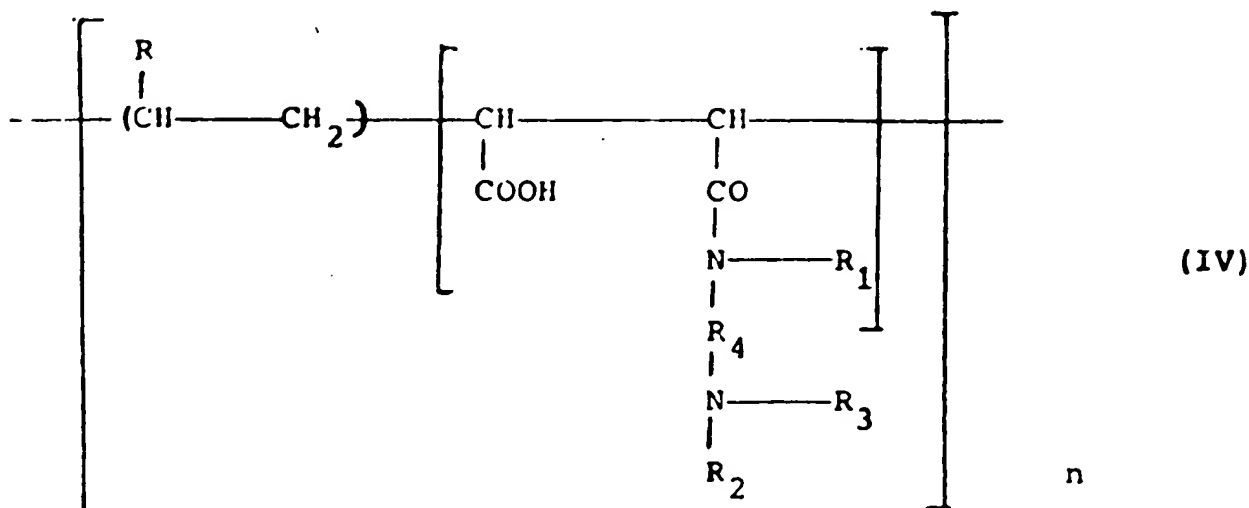


wobei die Einheit A in Anteilen von 0 bis 30 %, B in Anteilen von 5 bis 50 % und C in Anteilen von 30 bis 90 % vorhanden sind und R in der Formel C ein Rest der Formel



ist, wobei im Falle von  $n = 0$   $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  gleich oder unterschiedlich Wasserstoff, Methyl, Hydroxyl, Acetoxy oder Amino, einen Monoalkylamin- oder Dialkylaminrest, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen und/oder gegebenenfalls durch eine oder mehrere Amin-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Alkylthio- oder Sulfonsäuregruppen substituiert ist, oder einen Alkylthiorester bedeuten, dessen Alkylgruppe einen Aminorest trägt, wobei mindestens einer der Reste  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  in diesem Fall ein Wasserstoffatom ist, oder im Falle von  $n = 1$   $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  jeweils Wasserstoffatome sind, sowie die Salze dieser Verbindungen mit Basen oder Säuren;

6) Polymerisate der allgemeinen Formel IV (FR-PS 1 400 366):

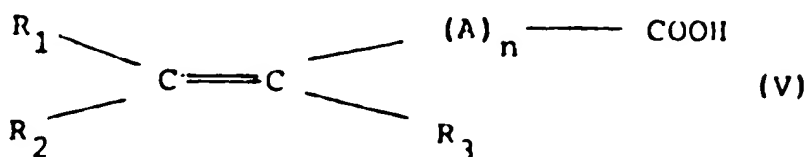


in der R Wasserstoff,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  oder Phenyl bedeutet,  $\text{R}_1$  Wasserstoff oder einen niederen Alkylrest, z.B. Methyl oder Äthyl, darstellt,  $\text{R}_2$  Wasserstoff oder ein niederer Alkylrest, z.B. Methyl- oder Äthyl, ist,  $\text{R}_3$  einen niederen Alkylrest, z.B. Methyl oder Äthyl, oder einen Rest der Formel  $\text{R}_4\text{-N}(\text{R}_2)_2$  bedeutet und  $\text{R}_4$  die Gruppe  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH-}$ , sowie höhere Homologe dieser Reste darstellt und bis zu 6 Kohlenstoffatome enthält.

Die erfindungsgemäß verwendeten amphoteren Polymerisate haben ein Molekulargewicht von 500 bis 2 Millionen. Bevorzugte Polymerisate sind solche der Gruppen (2), (4), (5) und (6).

Besonders bevorzugte anionische Polymerisate sind wasserlösliche Polymerisate, die durch Neutralisation der Säuregruppen mit einer Alkalibase, z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder einem Amin, wie Triäthanolamin, 2-Amino-2-methylpropan-1-ol oder 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol, erhalten werden. Diese Polymerisate haben ein Molekulargewicht von 500 bis 5 000 000.

Die Carbonsäuregruppen werden von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren getragen, z.B. solchen der Formel



in der n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, A eine Methylen-  
gruppe bedeutet, die gegebenenfalls über ein Heteroatom,  
wie Sauerstoff oder Schwefel, mit dem Kohlenstoffatom der  
ungesättigten Gruppe oder der benachbarten Methylen-  
gruppe, wenn n größer als 1 ist, verbunden ist, R<sub>1</sub> Wasserstoff,  
Phenyl oder Benzyl bedeutet, R<sub>2</sub> Wasserstoff, Carboxyl oder  
einen niederen Alkylrest darstellt und R<sub>3</sub> Wasserstoff,  
-CH<sub>2</sub>-COOH, Phenyl, Benzyl oder einen niederen Alkylrest be-  
deutet. In der vorstehenden Formel enthält der niedere Al-  
kylrest vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome, wie z.B.  
Methyl oder Äthyl.

Bevorzugte anionische Polymerisate sind:

- Homo- und Copolymerisate von Acryl- oder Methacrylsäure  
und deren Salze, insbesondere die Handelsprodukte  
VERICOL E oder K von Allied Colloid, ULTRAHOLD 8 von  
Ciba Geigy, DARVAN Nr. 7 von Van der Bilt; Copolymerisa-  
te von Acrylsäure und Acrylamid, die in Form ihres Natrium-  
salzes unter den Bezeichnungen RETEN 421, 423 oder 425  
von HERCULES vertrieben werden, Copolymerisate von Acryl-  
oder Methacrylsäure und Vinylalkohol, z.B. HYDAGEN F von  
HENKEL;
- Copolymerisate der vorstehenden Säuren mit einem monoäthy-  
lenisch ungesättigten Monomer, wie Äthylen, Vinylbenzol,  
Vinyl- oder Allylestern, Acryl- oder Methacrylsäureestern,  
die gegebenenfalls auf ein Polyalkylenglykol, wie Polyäthy-  
lenglykol, gepfropft und gegebenenfalls vernetzt sind.  
Derartige Polymerisate sind z.B. in der FR-PS 1 222 944 und  
der DE-OS 2 330 956 beschrieben; Copolymerisate des Typs,

- der in der Kette eine gegebenenfalls N-alkylierte und/oder hydroxyalkylierte Acrylamideinheit enthält, wie sie in den LU-PS 75 370 und 75 371 beschrieben sind und von der American Cyanamid als QUADRAMER 5 vertrieben werden;
- Copolymerisate von Crotonsäure, z.B. solche, die in der Kette Vinylacetat oder -propionateinheiten und gegebenenfalls weitere Monomere, z.B. Allyl- oder Methallylester, Vinyläther oder Vinylester von gesättigten langkettigen Fettsäuren mit z.B. mindestens 5 Kohlenstoffatomen aufweisen; diese Polymerisate können gegebenenfalls gepfropft und vernetzt sein. Polymerisate dieser Art sind z.B. in den FR-PS 1 222 944, 1 580 545, 2 265 782, 2 265 781 und 1 564 110 beschrieben. Handelsprodukte dieser Klasse sind die Harze 28-29-30 und 26-13-14 von National Starch;
  - Polymerisate von Malein-, Fumar- oder Itaconsäure oder -anhydrid mit Vinylestern, Vinyläther, Vinylhalogeniden, Phenylvinylderivaten, Acrylsäure und deren Estern. Diese Polymerisate können verestert sein. Polymerisate dieser Art sind z.B. in den US-PS 2 047 398, 2 723 248 und 2 102 113 sowie der GB-PS 839 805 beschrieben und werden als GANTREZ AN oder ES von der General Aniline bzw. als EMA 1325 von MONSANTO vertrieben. Polymerisate dieser Klasse sind ferner Copolymerisate von Malein-, Citracon- oder Itaconsäureanhydrid mit Allyl- oder Methallylestern, die gegebenenfalls in der Kette eine Acrylamid- oder Methacrylamidgruppe enthalten und monoverestert oder monoamidiert sind; vgl. FR-OS 76 13929 und 76 20917 der Anmelderin;
  - Salze von Polystyrolsulfonsäure, z.B. die Natriumsalze FLEXAN 500 mit einem Molekulargewicht von etwa 500 000 oder FLEXAN 130 mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000 von der National Starch. Diese Verbindungen sind z.B. in der FR-PS 2 198 729 beschrieben;

- Alkali- oder Erdalkalimetallsalze von Ligninsulfonsäuren, insbesondere Calcium- und Natriumlignosulfonat, z.B. MARASPERSE C-21 von der American Can Co. oder die C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>-Produkte von Avébène;
- Polymerisate mit Alkylnaphthalinsulfonsäure-einheiten in der Salzform, z.B. das Natriumsalz DARVAN Nr. 1 von Van der Bilt.

Die amphoteren Polymerisate der Gruppe (3) werden zusammen mit anionischen Polymerisaten verwendet, die von Vinylacetat-Crotonsäure-Bipolymerisaten verschieden sind, insbesondere Polymerisaten mit Acryl- oder Methacrylsäure-Einheiten, Terpolymerisaten mit Crotonsäure-Einheiten, Polymerisaten von Malein-, Fumar- oder Itaconsäure oder -anhydrid und von Sulfonsäure abgeleiteten Polymerisaten.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Kombinationen aus dem amphoteren Polymerisaten der Gruppen (2) oder (5) mit den folgenden anionischen Polymerisaten

- Homo- oder Copolymerisate von Acryl- oder Methacrylsäure oder deren Salzen;
- Polymerisate von Maleinsäure oder -anhydrid;
- Salze von Polystyrolsulfonsäure.

Besonders interessante Ergebnisse ermöglichen Kombinationen aus dem Handelsprodukt AMPHOMER und den anionischen Polymerisaten GANTREZ ES 425, HYDAGEN F, VERSICOL E5, VERSICOL K11 und FLEXAN.

Die Mittel enthalten vorzugsweise keine weiteren Polymerisate und insbesondere kein kationisches Polymerisat. Die erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate können in Mengen von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsprozent vorhanden sein. Der pH der Mittel beträgt gewöhnlich 2 bis 11, vorzugsweise 3 bis 10 und insbesondere 4 bis 8,5.

Die Mittel werden vorzugsweise zur Behandlung von menschlichem Haar verwendet und können in verschiedener Form vorliegen, z.B. als Flüssigkeit, Creme, Emulsion oder Gel. Sie können außerdem Wasser oder ein beliebiges kosmetisch verträgliches Lösungsmittel enthalten, insbesondere Monoalkohole, z.B. Alkanole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Äthanol, Isopropanol, Benzylalkohol, Phenyläthylalkohol, Polyalkohole, z.B. Alkylenglykole, wie Äthylenglykol oder Propylenglykol, Glykoläther, z.B. Mono-, Di- oder Triäthylenglykolmonoalkyläther, wie Äthylenglykolmonomethyläther, Äthylenglykolmonoäthyläther oder Diäthylenglykolmonoäthyläther, und deren Gemische. Diese Lösungsmittel können in Mengen von weniger als gleich 70 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Gesamtmittels, verwendet werden.

Die Mittel können auch Elektrolyte enthalten, vorzugsweise Salze von Alkalimetallen, wie Natrium, Kalium oder Lithium. Diese Salze sind vorzugsweise Halogenide, z.B. Chloride oder Bromide, Sulfate oder Salze von organischen Säuren, vorzugsweise Acetate oder Lactate.

Die Mittel können als Puder vorliegen, die vor der Anwendung verdünnt werden. Mittel, bei deren gewöhnlicher Anwendung anschließend gespült wird sind bevorzugt und ermöglichen besonders gute Ergebnisse. Sie können insbesondere als Shampoos, Spüllotionen, Cremes oder Behandlungspräparate, die vor oder nach dem Färben, vor oder nach dem Shampoonieren, vor oder nach der Dauerwelle angewandt werden, oder als Färbemittel, Wasserwellenlotionen, Bürstlotionen, Entfärbungs-, Dauerwellen- oder Entkräuselungspräparate formuliert sein.

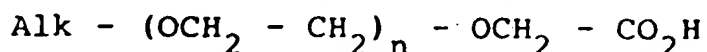
Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist die Verwendung als Shampoo. In diesem Fall enthalten die erfindungs-

gemäßen Mittel neben den genannten Polymerisaten mindestens ein anionisches, nicht-ionisches, kationisches oder amphoterer Tensid oder deren Gemische. Geeignete anionische Tenside sind z.B. die folgenden Verbindungen und ihre Gemische: Alkali-, Ammonium-, Amin- oder Aminoalkoholsalze der folgenden Verbindungen:

- Alkylsulfate, Alkyläthersulfate, Alkylamidsulfate und -äthersulfate, Alkylarylpolyäthersulfate, Monoglyceridsulfate;
- Alkylsulfonate, Alkylamidsulfonate, Alkylarylsulfonate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate;
- Alkylsulfosuccinate, Alkyläthersulfosuccinate, Alkylamidsulfosuccinate;
- Alkylsulfosuccinamate;
- Alkylsulfoacetate, Alkylpolyglycerincarboxylate;
- Alkylphosphate, Alkylätherphosphate;
- Alkylsarcosinate, Alkylpolypeptidate, Alkylamidopolypeptidate, Alkylisäthionate, Alkyltaurate.

(Der Alkylrest dieser Verbindungen ist eine lineare Kette von 12 bis 18 Kohlenstoffatomen).

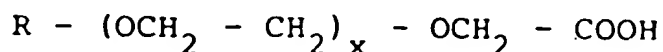
- Fettsäuren, z.B. Öl-, Ricinus-, Palmitin- und Stearinsäure, Säuren von Kokosöl oder hydriertem Kokosöl, Carbonsäuren von Polyglykoläther der Formel:



wobei Alk eine lineare Kette mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und n eine ganze Zahl von 5 bis 15 bedeutet.

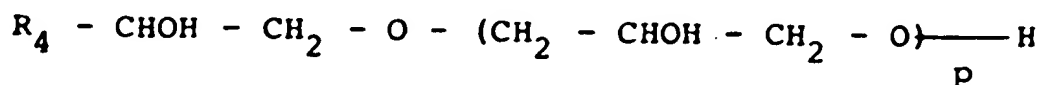
Besonders bevorzugte anionische Tenside sind:

Natrium-, Ammonium- und Triäthanolaminlaurylsulfat, mit 2,2 Mol Äthylenoxid-äthoxyliertes Natriumlauryläthersulfat, das Triäthanolaminsalz von Lauroylkeratinsäure, das Triäthanolaminsalz des Kondensationsprodukts von Kokossäuren mit tierischen Proteinhydrolysaten, Produkte der Formel:



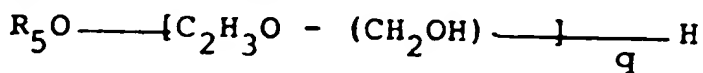
in der R ein Alkylrest mit gewöhnlich 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ist und x einen Wert von 6 bis 10 hat.

Nicht-ionische Tenside, die gegebenenfalls im Gemisch mit den genannten anionischen Tensiden verwendet werden können, sind z.B. die Kondensationsprodukte von Monoalkoholen, α-Diolen, Alkylphenolen, Amiden oder Diglykolamiden mit Glycid, z.B. Verbindungen der Formel

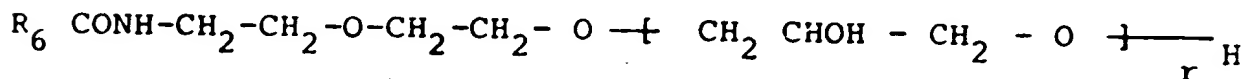


in der  $R_4$  ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder arylaliphatischer Rest mit vorzugsweise 7 bis 21 Kohlenstoffatomen oder deren Gemisch ist, wobei die aliphatischen Ketten Äther-, Thioäther- oder Hydroxymethylengruppen enthalten können, und p einen statistischen Mittelwert von 1 bis 10 hat (vgl. z.B. FR-PS 2 091 516);

Verbindungen der Formel



in der  $R_5$  einen Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylarylrest bedeutet und q einen statistischen Mittelwert von 1 bis 10 hat (vgl. z.B. FR-PS 1 477 048); Verbindungen der Formel:



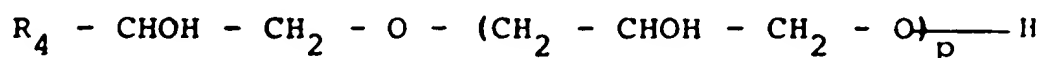
in der  $R_6$  einen aliphatischen, geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Rest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, natürlichen oder synthetischen Ursprungs, der gegebenenfalls eine oder mehrere Hydroxylgruppen trägt, oder deren Gemisch bedeutet, r eine ganze Zahl oder Dezimalzahl von 1 bis 5 ist und den mittleren Kondensationsgrad darstellt (vgl. z.B. FR-PS 2 328 763).

Weitere Verbindungen dieser Klasse sind Alkohole, Alkylphenole und Fettsäuren mit linearen Fettketten, die 8 bis

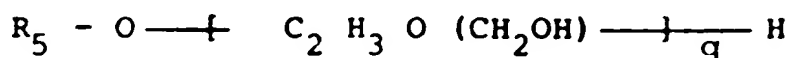


18 Kohlenstoffatome enthalten und polyäthoxyliert oder polyglyceriert sind. Ebenfalls geeignet sind Copolymerisate von Äthylenoxid und Propylenoxid, Kondensate von Äthylenoxid und Propylenoxid mit Fettalkoholen, polyäthoxylierte Fettamide, polyäthoxylierte Fettamine, Äthanolamide, Fettsäureglykolester, Fettsäuresorbitester und Fettsäuresaccharoseester.

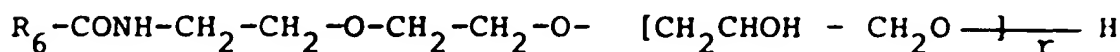
Besonders bevorzugte nicht-ionische Tenside haben die Formel



in der  $R_4$  ein Gemisch von Alkylresten mit 9 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet und  $p$  einen statistischen Wert von 3,5 hat;



in der  $R_5$   $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  bedeutet und  $q$  einen statistischen Wert von 4 bis 5 hat;



in der  $R_6$  ein Gemisch von Resten bedeutet, die sich von Laurin-, Myristin-, Öl- und Kokosfettsäure ableiten, und  $r$  einen statistischen Wert von 3 bis 4 hat.

Bevorzugte polyäthoxylierte bzw. polyglycerierte Fettalkohole sind Oleylalkohol, äthoxyliert mit 10 Mol Äthylenoxid, Laurylalkohol, äthoxyliert mit 12 Mol Äthylenoxid, Nonylphenol, äthoxyliert mit 9 Mol Äthylenoxid, Oleylalkohol, polyglyceriert mit 4 Mol Glycerin, und Sorbitanmonolaurat, polyäthoxyliert mit 20 Mol Äthylenoxid.

Geeignete kationische Tenside, die allein oder im Gemisch verwendet werden können, sind insbesondere Fettaminsalze, z.B. Alkylaminacetate, quaternäre Ammoniumsalze, wie Alkyldimethylbenzylammonium-, Alkyltrimethylammonium-, Alkyldimethylhydroxyäthylammonium- und Dimethyldistearylammmoniumchlorid und -bromid, Alkylaminoäthyltrimethylammoniummethan-

sulfate, Alkylpyridiniumsalze und Imidazolinderivate. Der Alkylrest dieser Verbindungen enthält vorzugsweise 1 bis 22 Kohlenstoffatome. Geeignet sind ferner Verbindungen von kationischer Natur, z.B. Aminoxide, wie Alkyldimethylamin- oder Alkylaminoäthyldimethylaminoxide.

Geeignete amphotere Tenside sind z.B. Alkylaminomono- und -dipropionate, Betaine, wie N-Alkylbetaine, N-Alkylsulfo- betaine und N-Alkylaminobetaine, Cycloimidiniumderivate, wie Alkylimidazoline, und Asparaginderivate. Der Alkylrest dieser Tenside enthält vorzugsweise 1 bis 22 Kohlenstoff- atome.

In den Shampoos beträgt die Tensidkonzentration gewöhnlich 3 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Gewichtsprozent und der pH beträgt üblicherweise 3 bis 10.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform sind Spüllotionen, die vor oder nach dem Shampoonieren angewandt werden. Diese Lotionen können wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösungen, Emulsionen, verdickte Lotionen oder Gele sein. Im Falle von Emulsionen können diese nicht-ionisch oder anionisch sein. Die nicht-ionischen Emulsionen bestehen hauptsächlich aus einem Gemisch von Öl und/oder Fettalkohol und einem polyäthoxylierten Alkohol, z.B. polyäthoxyliertem Stearyl- oder Cetylstearylalkohol. Diesen Präparaten können auch kationische Tenside zugesetzt werden, wie sie z. B. vorstehend genannt sind. Anionische Emulsionen bestehen hauptsächlich aus Seifenbasis.

Mittel in Form von verdickten Lotionen oder Gelen enthalten Verdickungsmittel und gegebenenfalls Lösungsmittel. Verwendbare Verdickungsmittel sind z.B. Natriumalginat, Gummiarabicum und Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Hydroxy- Propylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose. Eine

Verdickung der Lotionen kann auch mit einem Gemisch aus Polyäthylenglykol und Polyäthylenglykolstearat oder -distearat oder mit einem Gemisch aus Phosphorsäureester und -amid erzielt werden. Die Konzentration des Verdickungsmittels kann 0,5 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gewichtsprozent betragen. Der pH der Spüllotionen liegt gewöhnlich im Bereich von 3 bis 9.

Wenn die erfindungsgemäßen Mittel als Frisierlotionen, Formlotionen oder Wasserwellenlotionen vorliegen, enthalten diese die vorstehend genannten Bestandteile der Kombination sowie gegebenenfalls nicht-ionische Polymerisate und Antischaummittel in wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung.

Wenn die erfindungsgemäßen Mittel Färbepreparate für Keratinfasern darstellen, enthalten sie neben dem bzw. den amphoteren und anionischen Polymerisaten mindestens eine Vorstufe eines Oxidationsfarbstoffs und/oder einen Direktfarbstoff sowie gegebenenfalls verschiedene Adjuvantien, die eine Formulierung als Creme, Gel oder Lösung ermöglichen. Außerdem können sie Antioxidationsmittel, Sequestrierungsmittel oder beliebige andere Zusätze enthalten, die gewöhnlich in Mitteln dieser Art verwendet werden.

Die Vorstufen von Oxidationsfarbstoffen sind aromatische Verbindungen vom Diaminobenzol-, Diaminopyridin-, Aminophenol- oder Phenoltyp. Bei diesen Vorstufen unterscheidet man einerseits Farbstoffvorstufen vom para-Typ und Farbstoff-Vorstufen vom ortho-Typ, ausgewählt unter Diaminobenzolen, Diaminopyridinen, Aminophenolen und Diphenylaminen, sowie andererseits Kuppler, d.h. met-a-Derivate, ausgewählt unter m-Diaminobenzolen, m-Diaminopyridinen, m-Aminophenolen, m-Diphenolen, Phenolen und Naphtholen. Als Direktfarbstoffe eignen sich z.B. Azo- und Anthrachinonfarbstoffe, Nitroderivate der Benzolreihe, Indamine, Indophenole und Indo-

aniline. Der pH dieser Färbemittel beträgt gewöhnlich 7 bis 11 und kann durch Zusatz einer Base, wie Ammoniak, Alkalihydroxiden, Alkali- oder Ammoniumcarbonaten, Alkylaminen, Alkanolaminen oder deren Gemischen, auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Die erfindungsgemäße Kombination kann auch zu Präparaten formuliert werden, die sich zum Ondulieren oder Entkräuseln von Haaren eignen. Diese Präparate enthalten neben dem bzw. den amphoteren und anionischen Polymerisaten ein oder mehrere Reduktionsmittel und gegebenenfalls andere Adjuvantien, die gewöhnlich in Mitteln dieses Typs verwendet werden, und sie werden zusammen mit einem Neutralisierungsmittel angewandt. Geeignete Reduktionsmittel sind Sulfite, Mercaptane, und insbesondere Thioglykolate und Thiolactate oder deren Gemische. Das Neutralisierungsmittel enthält als Oxidationsmittel z.B. Wasserstoffperoxid oder Alkalibromate oder -perborate.

Die vorstehenden Mittel können auch als Aerosole formuliert werden, wobei als Treibgase z.B. Kohlendioxid, Stickstoff, Distickstoffmonoxid, flüchtige Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Isobutan oder Propan oder vorzugsweise chlorierte oder fluorierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch beliebige andere kosmetische Bestandteile enthalten, z.B. Parfumes, Färbemittel, die das Mittel selbst färben, Konservierungsmittel, Elektrolyte, Sequestrierungsmittel, Verdickungsmittel, Weichmacher, Synergisten, Schaumstabilisatoren, Sonnenfilter und Peptisiermittel, je nach der beabsichtigten Anwendung.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung von Keratinfasern kann darin bestehen, ein Mittel, das das amphotere und das anionische Polymerisat enthält, direkt auf die Haare aufzubringen, indem man das Haar unter Verwendung des Mittels

z.B. shampooiert, färbt oder konditioniert.

Die erfindungsgemäße Kombination kann auch in situ auf dem Haar gebildet werden, indem man beim ersten Mal ein Mittel z.B. in Form einer Vorlotion anwendet, das das amphotere Polymerisat enthält, und beim zweiten Mal ein Mittel z.B. in Form eines Shampoos oder Färbemittels anwendet, das das anionische Polymerisat enthält. Nach einer anderen Ausführungsform kann man beim ersten Mal ein Shampoo, das das amphotere Polymerisat enthält, und beim zweiten Mal ein Mittel anwenden, z.B. eine Lotion, die das anionische Polymerisat enthält. Es kann auch nacheinander beim ersten Mal ein Shampoo, das das amphotere Polymerisat enthält, und beim zweiten Mal ein zweites Shampoo angewandt werden, das das anionische Polymerisat enthält, wobei der pH der beiden angewandten Mittel unterschiedlich so eingestellt ist, daß bei der Anwendung des Mittels, das das anionische Polymerisat enthält, Bedingungen vorliegen, die eine gute Abscheidung der erfindungsgemäßen Kombination auf dem Haar ermöglichen.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Kräuseln oder Entkräuseln von Haaren, bei dem man beim ersten Mal ein reduzierendes Präparat, das die Kombination aus anionischem und amphoterem Polymerisat enthält und beim zweiten Mal ein neutralisierendes Präparat anwendet. Man kann auch beim ersten Mal ein reduzierendes Präparat, das das oder die amphoteren Polymerisate enthält, und beim zweiten Mal ein neutralisierendes Präparat, das das oder die anionischen Polymerisate enthält, anwenden.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Fixieren von anionischen Polymerisaten auf Keratinfasern, bei dem man die Fixierung des anionischen Polymerisats durch Kombinieren mit einem amphoterem Polymerisat bewirkt, das entweder in demselben Mittel enthalten ist oder vorher auf die Keratinfasern aufgetragen wurde.

. 28.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. In den Beispielen beziehen sich alle Mengenangaben auf das Gewicht an wirksamer Substanz.

B e i s p i e l 1

Es wird das folgende Mittel hergestellt:

AMPHOMER	1	g
Anionisches Polymerisat 28-29-30	0,6	g
Nicht-ionisches Tensid TA-1	8	g
Sandopan DTC-AC	2	g
Salzsäure q.s.p	pH 6,7	
Wasser auf q.s.p.	100	g

Dieses Mittel wird als Shampoo verwendet. Die feuchten Haare sind leicht kämmbar; nach dem Trocknen sind sie füllig und fein und geben der Frisur guten Halt. Mehrfaches Shampoornieren nacheinander bringt keinen Nachteil hinsichtlich der Sprödigkeit oder Umhüllung mit sich.

Ähnliche Ergebnisse werden mit den Mitteln 2 bis 8 von Tabelle I erzielt.

Tabelle I

## Shampoos

Bei- spiel	amphoter	Polymerisat %	anionisch	%	Tensid	Lösungsmittel % und/oder Adjuvantien	pH	Säure oder Base
2	PAM-1	0,3	Darvan Nr. 7	1	Akypo RLM 100	4	7,8	NaOH
					AST 12-14	8		
3	CHIT	0,4	Darvan Nr. 1	0,7	TA-1	8	6,7	HCl
					AES	1		
4	PAM-2	0,05	Flexan 130	0,2	Triäthanolamin- laurylsulfat	2,5	8	NaOH
					Aromox DMCD/W	5		
5	PAM-2	0,1	Hydagen F	0,3	TA-1	10	8	NaOH
					Akypo RLM 100	5		
6	PAM-3	0,2	Versicol E.5.	0,4	Mirand C.2M	7,6	7,6	HCl
					TA-3	2,4	3	
7	Amphomer	1,5	Versicol K.11	4	AES	2	8	NaOH
					AST 12.14	10		
8	Amphomer	2	Goodrite K.752	3	Aromox DM14D/W	10	8,8	NaOH
					AST 12.14	25		

3044754

29

### B e i s p i e l      9

Es wird das folgende Mittel hergestellt:

Amphoterer Polymerisat Amphomer			0,8 g
Anionisches Polymerisat Hydagen F			1,2 g
Tensid ACS 15 OE			3 g
Tensid ACS PO			1,5 g
Polawax GP 200			2,0 g
Polyäthylenglykoldistearat 6000			0,5 g
Cellosize QP 4400 H			0,8 g
Ammonyx 4002			2 g
Lexein A 510			1,4 g
Milchsäure	q.s.p.	pH 5,6	
Wasser	q.s.p.		100 g

Dieses Mittel wird auf gewaschene und frottierte Haare aufgebracht, einige Minuten einwirken gelassen und ausgespült. Die feuchten Haare sind weich und leicht kämmbar. Die trockenen Haare lassen sich leicht frisieren und haben guten Halt.

Ähnliche Ergebnisse werden mit den Mitteln der Beispiele 10 bis 20 von Tabelle II erzielt.



Tabelle II  
Spüllotionen

Bei- spiel	amphoter	Polymerisat %	anionisch	%	Tensid	Lösungsmittel % und/oder Adjuvantien	pH	Säure oder Base
10	Amphomer	1	28.29.30	0,9	ACS PO	2 Polawax GP200 Ammonyx 4002 Lexein X.250	3,5 6 2 0,85	HCl
11	CHIT	0,7	Darvan Nr. 7	1,2				
12	Amphomer	0,6	Hydagen F	1			7,5	HCl
13	Amphomer	0,35	28.29.30	0,4		Lexein S.620	1,6 7	Milchsäure
14	PAM-2	0,8	Hydagen F	0,7	ACS PO	Lexein X.250	0,85 7	Milchsäure
15	PAM-2	0,9	Darvan Nr. 1	1	ACS 15 OE	1,5 Ammonyx 4002 Lexein S.620	3 0,7 5,7	HCl
16	PAM-2	0,7	Goodrite K.722	0,3		Lexein X.250	0,5 5	HCl
17	PAM-2	0,6	Hydagen F	1,2		Lexein S.620	0,29 5,9	HCl
18	AM	0,4	Darvan Nr. 7	0,7		Lexein S.620	1 6	HCl
19	AM	1	28.29.30	0,6	ACS PO	Lexein X.250	0,5	
20	CHIT	0,02	Versicol E.5	0,02				
						Cellulose QP -- CO H Ammonyx 4002 Lexein X.250	0,3 2 0,8	HCl

3044754

Bei der Anwendung der Mittel der Beispiele 11, 18 und 20 in Form von Wasservellenlotionen ohne abschließende Spülung beobachtet man einen guten Halt der Haare und eine leichte Kämmbarkeit.

B e i s p i e l      21

Beim ersten Mal wird ein Shampoo der folgenden Zusammensetzung angewandt:

PAM-2	0,7 g
Tensid TA-2	15 g
Tensid TA-1	3 g
Wasser q.s.p.	100 g
HCl	pH 6,4

Beim zweiten Mal wird eine wäßrige Lotion der folgenden Zusammensetzung angewandt:

VERSICOL E5	0,65 g
NATROSOL 250 HHR	0,3 g
Wasser q.s.p.	100 g
HCl	pH 6

In den vorstehenden Beispielen beziehen sich die Handelsnamen und Abkürzungen auf folgende Produkte:

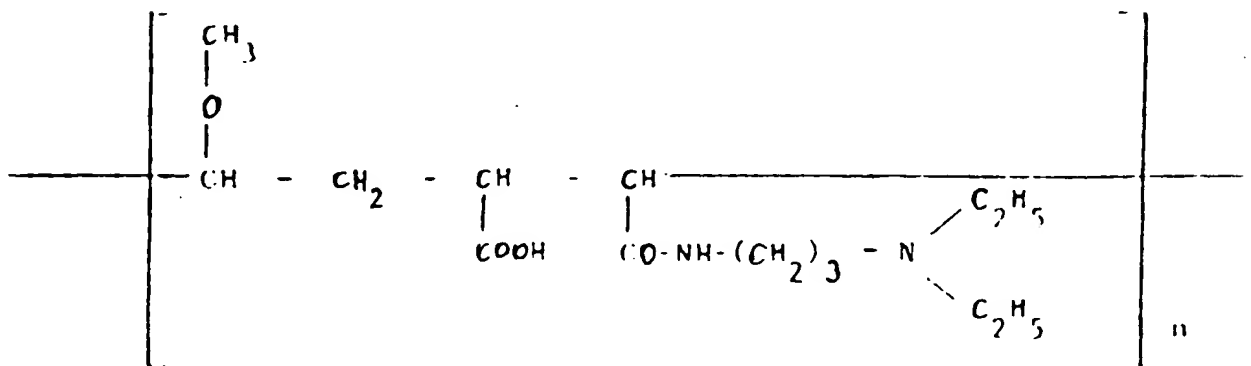
PAM-1: Polymerisat, erhalten durch Umsetzen von PAA-1 mit Propansulton in Anteilen von 50 %;

PAA-1: Polyaminoamid, erhalten durch Kondensation von Adipinsäure und Diäthylentriamin in äquimolaren Mengen und Vernetzen mit Epichlorhydrin in einem Verhältnis von 11 Mol Vernetzungsmittel pro 100 Amingruppen des Polyaminoamids;

PAM-2: Polymerisat, erhalten durch Umsetzen von PAA-1 mit Natriumchloracetat;

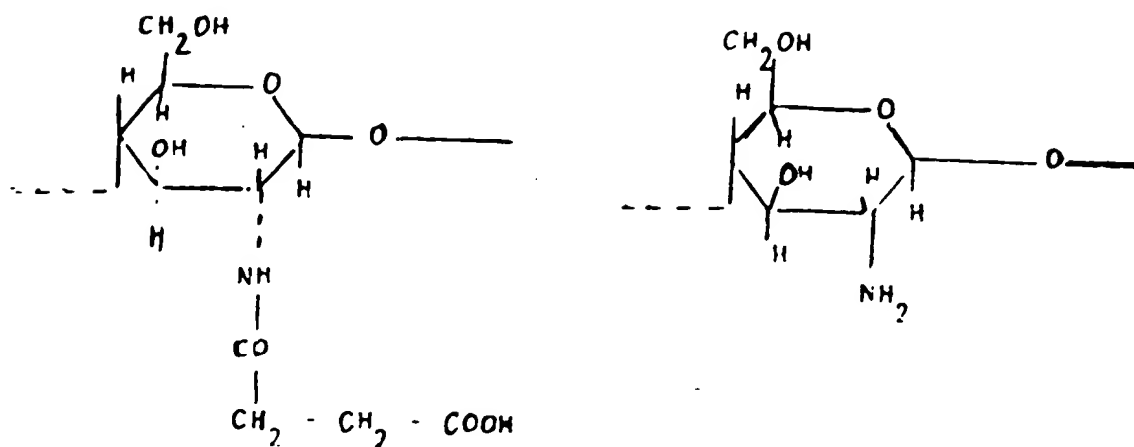
AMPHOMER: Octylacrylamid-Acrylat-Butylaminoäthylmethacrylat-Copolymerisat; Produkt von National Starch;

AM: Polymerisat der Formel:



PAM-3: Polymerisat, erhalten durch Umsetzen von PAA-1 mit Propansulton;

CHIT: Polymerisat mit den Einheiten



in Anteilen von etwa 50/50;

28.29.30: Vinylacetat-Crotonsäure-Vinylneodecanoat-Terpolymerisat; Produkt von National Starch;

HYDAGEN F: Natriumsalz von Polyhydroxycarbonsäure; Produkt von Henkel;

DARVAN Nr. 7: Natriumpolymethacrylat; Produkt von Van der Bilt;

DARVAN Nr. 1: Natriumsalz von polymerisierter Alkylnaphthalinsulfonsäure; Produkt von Van der Bilt;

GANTREZ ES 425: Poly-(methylvinyläther/Maleinsäure)-monobutylester; Produkt von General Aniline;

FLEXAN 130: Natriumsalz von Polystyrolsulfonat (Molekulargewicht etwa 100 000); Produkt von National Starch;

VERSICOL E.5.: Gemisch von Acrylsäurehomo- und -copolymerisaten; Viskosität als 25prozentige Lösung 16 cp, Molekulargewicht etwa 3500; Produkt von Allied Colloids;

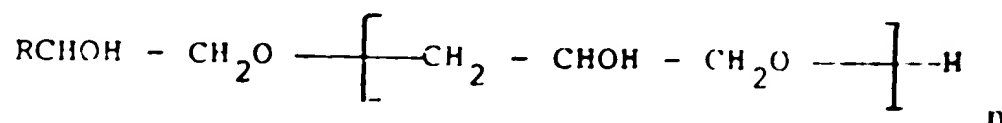
VERSICOL K.11: Polymerisat von Methacrylsäure, Molekulargewicht 10 000, Viskosität als 25prozentige Lösung 1000 cP; Produkt von Allied Colloids;

GOODRITE K.752: Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 1800; Produkt von Goodrich;

GOODRITE K.722: Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 45 000; Produkt von Goodrich;

AES: Natriumalkyl-(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-äthersulfat, äthoxyliert mit 2,2 Mol Äthylenoxid;

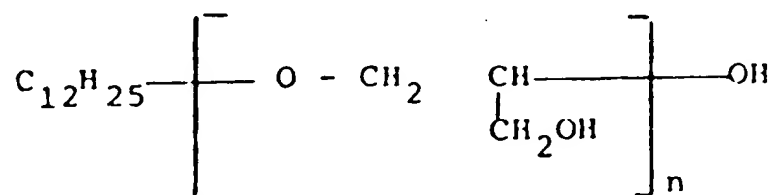
TA-1: Nicht-ionisches Tensid der Formel:



R = C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl

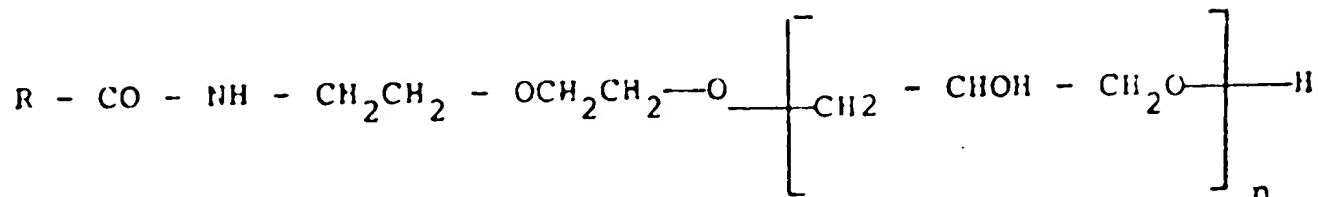
n = 3,5 (statistischer Mittelwert)

TA-2: Nicht-ionisches Tensid der Formel:



n = 4,2 (statistischer Mittelwert);

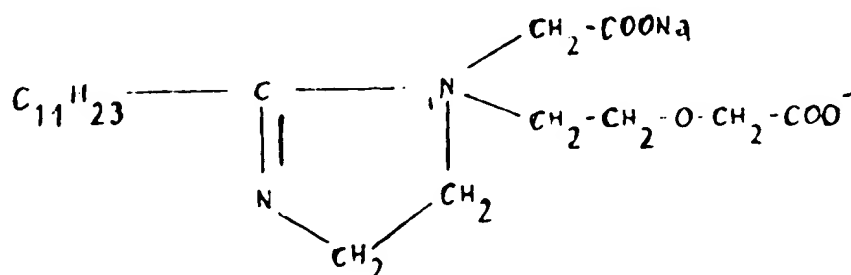
TA-3: Gemisch von polyglycerierten Diglykol-fettamiden der Formel:



$n = 3,5$  (statistischer Mittelwert)

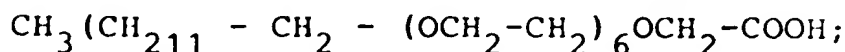
$R$  = Gemisch von Resten, die sich von natürlichen  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettsäuren ableiten;

MIRANOI, C-2M: Cycloimidazolinderivat von Kokosöl:



Produkt von Miranol:

SANDOPAN DTC.AC: 7-Tridecethcarbonsäure der Formel:



Produkt von Sandoz;

POLAWAX GP 200: Gemisch von Fettalkoholen und äthoxylierten Produkten; Produkt von Croda;

CELLOSIZE QP 4400 H: Hydroxyäthylcellulose mit einer Viskosität von 4400 cP als 2prozentige wäßrige Lösung bei 25°C mit einem Brookfield-Modul 4;

AMMONYX 4002: Stearyldimethylbenzylammoniumchlorid; Produkt von Franconyx;

- LEXFIN A 510: Kondensationsprodukt von Abietinsäure mit einem Collagenhydrolysat;  
Produkt von Inolex;
- LEXEIN X 250: Hydrolysat von Collagenproteinen;  
Produkt von Wilson;
- LEXEIN S 620: Kaliumsalz eines Kondensats von Collagenproteinen und Kokosfettsäure mit einem Molekulargewicht von 700 bis 800;  
Produkt von Inolex;
- ACS 15 OE: Cetylstearylalkohol, äthoxyliert mit 15 Mol Äthylenoxid;
- AKYPO RLM-100: Tensid der Formel:  $R-(OCH_2CH_2)_{10}OCH_2COOH$ ,  
R = Gemisch von  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkylresten;  
Produkt von Chem.Y.;
- AST 12-14: Triäthanolaminalkyl- $(C_{12}$ - $C_{14})$ -sulfat;
- AROMOX DM-14 DW: Verbindung der Formel:  
$$C_{14}-H_{29}N(CH_3)_2$$
  
Produkt von AKZO CHEMIE;
- NATROSOL 250 HHR: Hydroxyäthylcellulose; Produkt von HERCULES;
- ACS PO: Gemisch von Cetylstearylalkohol und Cetylstearylalkohol, äthoxyliert mit 15 Mol Äthylenoxid;
- AROMOX DM MCD/W: Alkyldimethylaminoxid (Alkyl = abgeleitet von Kokosöl); Produkt von AKZO Chemie.